

010096132 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-363845/199445

Sealant for syringes and gaskets, etc. - comprises fluoro-resin film integrally bonded to rubber core surface

Patent Assignee: NIPPON VALQUA KOGYO KK (NIVA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 6287541	A	19941011	JP 9373958	A	19930331	199445 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9373958 A 19930331

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 6287541	A		4	C09K-003/10	
------------	---	--	---	-------------	--

Abstract (Basic): JP 6287541 A

Sealant comprises a rubber core and fluoro-resin film bonded integrally to the surface of the rubber core.

The fluoro resin film has a thickness of less than 100, pref. less than 50 microns. The fluoro resin film has more than 1,000/cm<sup>2</sup> of granular projections on the surface. The projection is formed by reburning the fluoro resin film at above the m.pt. of the resin for more than 1 hour and has a dia. of 2-5 microns and a height of 3-6 microns.

The fluoro resin includes PTFE, tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether copolymer, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer poly-trifluoro-chloro-ethylene or polyvinylidene fluoride.

The rubber core is formed from thermoplastic elastomer e.g. styrene-butadiene-styrene block copolymer, ethylene-propylene copolymer, polyamide and polyurethane or vulcanised rubber. The bonding of the film is effected at 150-180 deg.C under a pressure of 20-150 kgf/cm<sup>2</sup>.

USE/ADVANTAGE - The sealant has good sealing property, good resistance to chemicals and good functional property and is esp. used for syringes and sealing sheet, packing, gasket, etc.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287541

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C09K 3/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M  
R

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-73958

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000229564

日本バルカー工業株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

(72)発明者 梶原 景三郎

大阪府八尾市安中町五丁目5番5号 日本  
バルカー工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 片寄 滋夫

東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 日  
本バルカー工業株式会社本社内

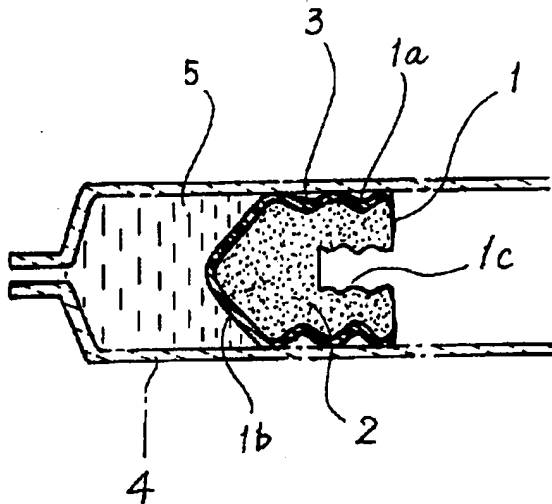
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂被覆シール材

(57)【要約】

【目的】 本発明は、シール性、耐薬品性に優れるとともに撓動性にも優れたフッ素樹脂被覆シール材を提供する。

【構成】 本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材は、ゴム芯体と、該ゴム芯体の表面に接着一体化されたフッ素樹脂フィルムとからなり、このフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂フィルムを、その融点以上の温度で再焼成して表面に粒状突起物が形成されたフッ素樹脂フィルムであることを特徴としている。上記のようなフッ素樹脂フィルムの再焼成時間は、1時間以上であることが好ましく、またこの処理によりフッ素樹脂フィルムの表面に生成される粒状突起物は、 $1000\text{個}/\text{cm}^2$ 以上有していることが好ましい。このような本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材は、フッ素樹脂被覆ガスケット、シリンジ用シール材などとして好ましく用いられる。



**【特許請求の範囲】****【請求項1】** ゴム芯体と、

該ゴム芯体の表面に接着一体化されたフッ素樹脂フィルムとからなり、

このフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂フィルムを、その融点以上の温度で再焼成して表面に粒状突起物が形成されたフッ素樹脂フィルムであることを特徴とするフッ素樹脂被覆シール材。

**【請求項2】** 前記フッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂フィルムを、その融点以上の温度で、1時間以上再焼成したものであることを特徴とする請求項1に記載のフッ素樹脂被覆シール材。

**【請求項3】** 前記フッ素樹脂フィルムは、その表面に粒状突起物を、 $1000\text{個}/\text{cm}^2$  以上有していることを特徴とする請求項1または2に記載のフッ素樹脂被覆シール材。

**【請求項4】** シリンジ用シール材であることを特徴とする請求項1に記載のフッ素樹脂被覆シール材。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の技術分野】** 本発明は、フッ素樹脂で被覆されたシール材に関し、さらに詳しくは耐薬品性、摺動性に優れたシリンジ用シール材あるいはフッ素樹脂被覆パッキンおよびガスケットなどとして好ましく用いられるフッ素樹脂被覆シール材に関する。

**【0002】**

**【発明の技術的背景】** たとえば注射器のプランジャー先端作動部として用いられるシール材は、一般にゴムなどの弾性体で形成されている。

**【0003】** このようなゴム製シール材は、弾性に優れ、シール性に優れる反面、摺動性には劣っており、従来、シール材の表面にシリコンオイルなどを塗布して摺動性を向上させている。

**【0004】** しかしながら注射器用のシール材にシリコンオイルなどを塗布すると、シリコンオイルがシリンジ内の薬液中に溶出して薬液を汚染することがある。このシリコンオイルについては、人体に対して完全に無害とはいえず、体内に注入される薬液中にシリコンオイルが含まれることは好ましくない。

**【0005】** また近年、注射器による感染を防止するために、ディスポーザブルタイプの注射器が用いられるようになってきており、ディスポーザブルタイプのうちでも、シール材で密封されたシリンジ内に予め薬液が充填されプレフィルタイプの注射器が目ざされている。

**【0006】** このようなプレフィルタイプの注射器では、薬液とシール材とが長時間に亘って接触することがあるため、この注射器に用いられるシール材には、特に優れたシール性とともな耐薬品性も要求される。このようなプレフィルタイプの注射器に、上記のようにシリコンオイルを塗布したシール材を用いることは、薬液中

にシリコンオイルが混入してくる可能性が高くなってしまふ。またゴム製シール材は、長期間保存中にシリンジ内面壁と粘着してしまい、使用時にはシール材すなわちプランジャが作動しないことがある。

**【0007】** このためシリコンオイルを用いなくとも摺動性に優れるとともに耐薬品性に優れたシール材の出現が望まれており、このようなシール材として、たとえば特開平2-159281号公報には、ゴム芯体の表面に接着剤を介してフッ素樹脂製フィルムで被覆してなるシリンジ用シール材が開示されている。このフッ素樹脂製フィルムは、耐薬品性および摺動性には優れているが接着性に劣るため、上記の公報においては、予めフッ素樹脂製フィルムの接着表面にアルカリ処理、コロナ放電処理などの表面処理を施すことによって、ゴム芯体との接着性を向上させている。またフッ素樹脂製フィルムは弾性にも劣り、フッ素樹脂製フィルムの厚みが厚すぎると、ゴム芯体の弾性が損なわれてしまい、シール材のシール性は低下する。このためゴム芯体の弾性を損なわずにシール性に優れたシール材を得るには、フッ素樹脂製フィルムの厚みを薄くすることが好ましく、具体的には、この厚みが $50\mu\text{m}$ 程度であればゴム芯体の弾性を損なわないことが知られている。

**【0008】** しかしながらこのように薄いフッ素樹脂製フィルムに、上記のようなコロナ放電などの表面処理を施すと、ピンホールおよびボイドなどを生じることがあり、このフィルムを被覆したシール材では、フッ素樹脂製フィルムとゴム芯体との間に設けられた接着剤などが、シリンジ内の薬液中に溶出してしまふことがある。またアルカリ処理などの化学処理を施すと、該処理に用いた化学薬品がフィルムを透過して薬液中に混入するおそれがあり、人体への安全性が低下する。

**【0009】** このためシリンジ用シール材などとして特に有用であり、シール性、耐薬品性および安全性に優れるとともに、しかも摺動性にも優れたフッ素樹脂被覆シール材の出現が望まれている。

**【0010】**

**【発明の目的】** 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、シール性、耐薬品性に優れるとともに摺動性にも優れたフッ素樹脂被覆シール材を提供することを目的としている。

**【0011】**

**【発明の概要】** 本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材は、ゴム芯体と、該ゴム芯体の表面に接着一体化されたフッ素樹脂フィルムとからなり、このフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂フィルムを、その融点以上の温度で再焼成して表面に粒状突起物が形成されたフッ素樹脂フィルムであることを特徴としている。

**【0012】** 上記のようなフッ素樹脂フィルムの再焼成時間は、1時間以上であることが好ましく、またこの処理によりフッ素樹脂フィルムの表面に生成される粒状突

起物は、 $1000\text{個}/\text{cm}^2$ 以上有していることが好ましい。

【0013】このような本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材は、フッ素樹脂被覆ガスケット、シリンジ用シール材などとして好ましく用いられる。

【0014】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材について、該フッ素樹脂被覆シール材がシリンジ用シール材である場合について具体的に説明する。

【0015】図1に、本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材の一態様であるシリンジ用シール材断面図を示す。1はシリンジ用シール材であり、シリンジ4の内筒面に密着して装着される。このシール材1には、シリンジ内筒部に接する胴部側壁1a部分に波状の凹凸が設けられており、また図示しないプランジャロッドと嵌合するように凹部1cが設けられている。

【0016】このシール材1は、ゴム芯体2と、ゴム芯体2の周囲表面に被覆一体化されたフッ素樹脂フィルム3とからなる。このフッ素樹脂フィルム3は、シール材1の少なくとも胴部側壁1a部分および薬液5と接する先端面1b部分に設けられている。

【0017】このようなフッ素樹脂フィルム2の厚みは、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。本発明では、ゴム芯体2と、フッ素樹脂フィルム3との間に、接着剤層（図示せず）を設けることもできる。

【0018】上記のようなゴム芯体2を形成している材料としては、具体的に、熱可塑性エラストマー、加硫ゴムなどが挙げられる。熱可塑性エラストマーとしては、たとえば、SBS（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体）、SEBS（スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体）、EP（エチレン-プロピレン共重合体）、PA（ポリアミド）、ポリウレタンなどが挙げられる。

【0019】加硫ゴムとしては、ブチルゴム、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、EPR（エチレン-プロピレンゴム）、EPDM（エチレン-スチレン-ジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、NR（天然ゴム）、IR（イソブレンゴム）、CR（クロロブレンゴム）、IIR（ブチルゴム）、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。

【0020】またフッ素樹脂フィルム3を形成しているフッ素樹脂としては、具体的に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレンパーフルオロビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン）、ETFE（テトラフルオロエチレンエチレン共重合体）、CTFE（トリフルオロクロロエチレン）、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）などが挙げられる。

【0021】これらのうち、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）が好ましく用いられる。本発明では、特にこのようなフッ素樹脂フィルム3は、フィルム状に形成されたフッ素樹脂フィルムがその融点以上の温度で再焼成されて、その表面に粒状突起物が形成されている。

【0022】図2に、本発明で用いられるフッ素樹脂フィルム3の断面図を示す。フッ素樹脂フィルム好ましくはPTFEフィルムの再焼成処理は、具体的に、PTFEフィルムをその融点（ $327^\circ\text{C}$ ）以上の温度好ましくは $330\sim 400^\circ\text{C}$ に再焼成（加熱）し、その後、徐冷または急冷する。このような再焼成処理は、好ましくは1時間以上さらに好ましくは1～3時間行われる。

【0023】この再焼成処理により、フッ素樹脂フィルム3の表面には、直径 $2\sim 5\mu\text{m}$ 、高さ約 $3\sim 6\mu\text{m}$ の粒状突起物3aが生成される。この粒状突起物3aを介してゴム芯体2とフッ素樹脂フィルム3とが強固に一体化される。

【0024】この粒状突起物3aの直径および高さは、焼成温度（融点以上）および焼成時間に依存して成長する。またこの粒状突起物3aの数（密度）も焼成温度と焼成時間に依存して増加する。

【0025】本発明では、フッ素樹脂フィルム3は、このような粒状突起物3aを、フッ素樹脂フィルム表面に好ましくは $1000\text{個}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは1万 $\text{個}/\text{cm}^2$ 以上有していることが望ましい。

【0026】フッ素樹脂フィルム3は、このような粒状突起物3aを有していることにより、後述するようにフッ素樹脂フィルム3とゴム芯体2とを一体化した際に、この粒状突起物3aのアンカー効果（投錨効果）によりゴム芯体2とフッ素樹脂フィルム3とが強固に固着される。

【0027】一般的にフッ素樹脂フィルムは接着性に劣るが、上記のように再焼成されたフッ素樹脂フィルム3は、接着性に優れている。なお上記のような図2においては、フッ素樹脂フィルム3は、ゴム芯体2に直接一体化されている場合について説明したが、上述したようにフッ素樹脂フィルム3とゴム芯体2との間に接着剤層が設けられた場合にも、粒状突起物3aによりフッ素樹脂フィルム3と接着剤層とが強固に固着される。

【0028】また本発明で用いられる上記のように再焼成されたフッ素樹脂フィルム3は、ボイドまたはピンホールなどが無い。したがってフッ素樹脂フィルム3とゴム芯体2との間に接着剤層を設けても、接着剤がフッ素樹脂フィルム3を透過して、シリンジ内薬液中に溶出するようなことがない。

【0029】本発明に係るフッ素樹脂フィルム被覆シール材は、上記のようなゴム芯体とフッ素樹脂フィルムとを一体成形させることにより得られる。たとえば図3に示すように、フッ素樹脂フィルム3とゴム芯体2とを、シール材形状に対応する凹部を有する下型Aと、シール

材内に凹部1cを形成ための凸部を有する上型Bとを用いて加圧することにより、図1に示すような形状のシール材が得られる。

【0030】このような接着一体化は、通常20～150 kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下で、150～180℃の温度で1～60分間加熱することにより行われる。このように圧縮成形によりフッ素樹脂フィルム被覆シール材を成形するには、フッ素樹脂フィルム3の上にゴム芯体2形成用ゴムブロックを配置して、これらを圧縮すればよい。

【0031】本発明に係るフッ素樹脂フィルム被覆シール材を、上記のようにシリンジ用シール材を示す図1に基づいて説明したが、本発明に係るフッ素樹脂フィルム被覆シール材の用途は、これに特に限定されるものではなく、図4に示すような包みガスケットなどとしても好ましく用いられる。

【0032】図4において、ゴム芯体12の周囲表面上記のようなフッ素樹脂フィルム13が被覆されてなる包みガスケット11は、たとえばフランジ14、14間に装着されている。

【0033】このような包みガスケットは、大きな締付け力が得られないクランプタイプの継手用ガスケットと

しても有用である。

【0034】

【発明の効果】本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材は、シール性、耐薬品性に優れるとともに摺動性にも優れている。

【0035】このような本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材は、特にシリンジ用シール材として好ましく用いられる。また包みガスケットとしても好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材の断面図を示す。

【図2】フッ素樹脂フィルム層の断面模式図を示す。

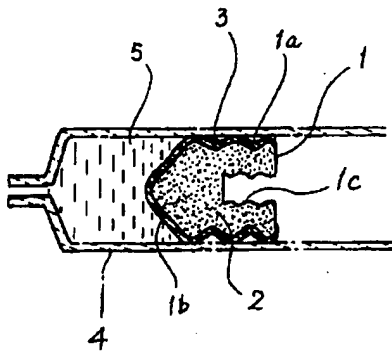
【図3】本発明に係るフッ素樹脂被覆シール材の製造工程図を示す。

【図4】本発明に係るフッ素樹脂被覆包みガスケット態様の断面図を示す。

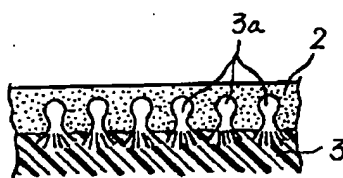
【符号の説明】

- 1…シール材、
- 2…ゴム芯体、
- 3…フッ素樹脂フィルム。

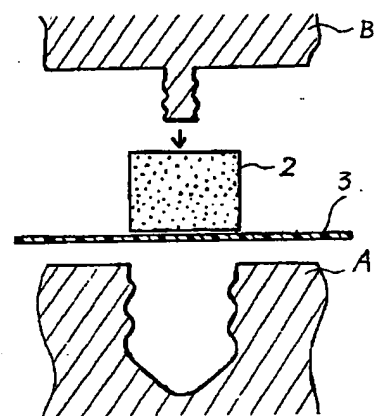
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

